



Vorrichtung zum Läutern einer Glasschmelze

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zum Läutern von anorganischen Verbindungen in geschmolzener Form, insbesondere von Glasschmelzen.

5

Bei der Herstellung von Glas ist es erforderlich, dem Schmelzprozeß einen Läuterprozeß nachzuschalten. Dabei hat das Läutern die Aufgabe, das erschmolzene Glas von physikalisch und chemisch gebundenen Gasen zu befreien. Die Gase müssen entfernt werden, um die Qualität des Endproduktes nicht zu beeinträchtigen.

10

Es sind zahlreiche Verfahren und Vorrichtungen zum Läutern bekanntgeworden. Dabei gibt es zwei grundsätzliche Möglichkeiten, die gemeinsam oder voneinander getrennt angewandt werden können.

15

Bei chemischen Läuterverfahren werden der Glasschmelze chemische Läutermittel zugesetzt. Als Läutermittel werden As_2O_3 , Sb_2O_3 , Na_2SO_4 , NaCl und deren Mischungen eingesetzt. Diese Stoffe zersetzen sich in einem für sie typischen Temperaturbereich, unter Bildung von gasförmigen Bestandteilen (Sauerstoff, Schwefeldioxid, Salzsäure). Ein Problem besteht darin, daß die Blasenbildung im wesentlichen durch die Zersetzungstemperatur festgelegt ist und kaum beeinflusst werden kann. Wünschenswert ist es aber, Blasen an bestimmten Orten gezielt entstehen lassen zu können.

20

25

Die Verwendung von arsen- oder antimonhaltigen Läutermitteln stellt hinsichtlich der Umweltverträglichkeit, sowohl beim Schmelzprozeß als auch im Produkt, ein Problem dar. Angestrebt werden Verfahren, die auf den Zusatz von toxischen Stoffen verzichten und bei denen keine umweltgefährdeten Stoffe freigesetzt werden.

30

Eine weitere Möglichkeit, Gasbestandteile aus der Schmelze auszutreiben, besteht darin, daß Gasblasen durch Einblasen eines externen Gases gezielt in die Schmelze eingebracht werden (Düsenblasverfahren, Bubbling) und einen Stoffaustausch bewirken. Aufgrund der Größe der Blasen wird in
5 erster Linie eine Konvektion in der Schmelze erzwungen. Als treibende Kraft für den Stofftransport aus der Schmelze in die Blase wirkt der Konzentrationsunterschied zwischen der in der Schmelze gelösten Gase und der Konzentration des Gases in der Blase. Das Eindiffundieren von gasförmigen Bestandteilen ist mit einem Wachstum der Blase verbunden,
10 das zur Erhöhung der Aufstiegsgeschwindigkeit führt. Ein sehr effektiver Stoffaustausch zwischen Schmelze und Blase wird durch eine große spezifische Oberfläche (sehr viele kleine Blasen) erreicht. Da Blasen, die durch Düsen in die Schmelze eingebracht werden, einen großen Durchmesser aufweisen ($\varnothing \sim 10$ cm bis 30 cm), ist der Stoffaustausch und
15 damit die Läuterwirkung relativ gering (kleine spezifische Oberfläche).

Beispiele für rein physikalische Läuterverfahren mit dem Einführen von externem Gas und Erzeugen von Gasblasen hieraus sind in DE 199 35 686 A1, DE 43 13 217 C1 und EP 0 915 062 A1 beschrieben. Als Bubblinggase
20 werden Luft oder Sauerstoff eingesetzt.

In EP 0 915 062 A1 wird zwar beschrieben, daß durch Variation des Wassergehaltes im Bubblinggas die Blasengröße beeinflußt werden kann, doch ist die Beeinflußbarkeit begrenzt und bei normalen
25 Schmelzviskositäten können bei Verwendung konventioneller Bubblingdüsen mit einer Gasöffnung im Bereich 0,1 bis 10 mm kaum Blasendurchmesser unter 5 cm erreicht werden. Außerdem führt die Wasseratmosphäre in den Bubblinggasen eventuell zu negativen unerwünschten Effekten wie Wasseranreicherungen in der Glasschmelze,
30 die die Glaseigenschaften negativ beeinflussen können.

Es hat nicht an Bemühungen gefehlt, die Größe der Gasblasen des extern eingeblasenen Gases zu minimieren. Dies hat sich jedoch als sehr schwierig erwiesen. Die Viskosität und die Oberflächenspannung der Glasschmelze sorgen nämlich dafür, daß die Blasengröße nicht unter einen bestimmten Wert abgesenkt werden kann. Außerdem stößt die Minimierung der Blasengröße auf rein mechanische Grenzen. Es läßt sich nämlich nur eine bestimmte Zahl von Düsen kleinen Durchmessers auf der zur Verfügung stehenden Fläche unterbringen. Es hat sich ferner folgendes gezeigt: Auch wenn es gelingt, mit großem apparativen Aufwand Blasen relativ kleinen Durchmessers zu erzeugen, so lagern sich diese gleich nach ihrer Bildung aneinander an, so daß hieraus wieder größere Blasen entstehen. Es ist somit mit den bisherigen Mitteln nicht möglich, nachhaltig eine Vielzahl kleiner Blasen zu erzeugen.

Zusammenfassend läßt sich folgendes feststellen: Bubbling-Vorrichtungen der genannten Art haben zwar den Vorteil, daß sie frei von Toxizität sind. Sie sind jedoch in der Praxis nicht wirklich effektiv und müssen häufig noch zusätzlich von chemischen Läutermitteln unterstützt werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Vorrichtung zum Läutern von Schmelzen aus keramischen sowie aus metallischen Materialien, insbesondere von Glasschmelzen anzugeben, die die Nachteile der chemischen Läutermittel nicht aufweisen, die aber eine effektive Läuterung erbringen.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale von Anspruch 1 gelöst.

Die Erfinder haben zunächst erkannt, daß aus externem Gas gebildete Blasen erst dann Bestand in der Schmelze haben, wenn eine gewisse Kleinheit erreicht wird. Die Blasengröße muß nur genügend stark minimiert

werden. Eine dramatische Absenkung des Blasendurchmessers gegenüber den bisher erzielten Werten führt zu einer relativ stabilen Blasenbildung.

5 Der zweite Schritt besteht gemäß der Erfindung in der Wahl eines geeigneten Blasenspenders zum Erzeugen der genannten Mini-Gasblasen sowie zu deren Einleiten in die Schmelze. Ein solcher Spender besteht aus einem Porenkörper - siehe die Beschreibung sowie die Ansprüche.

10 Das Material des Porenkörpers kann von jeglicher Art sein. Zwei wichtige Hauptgruppen sind Körper aus keramischen Materialien sowie Körper aus Metallen.

15 Dabei kommen verschiedene Herstellungsarten in Betracht, die zu unterschiedlichen Strukturen der Porenkörper führen. Verwendet man keramische Materialien, so kommen in erster Linie Fritten in Betracht. Verwendet man metallische Materialien, so können Strukturen aus Gewebe, Geflechten, Netzen oder Gittern gewählt werden.

20 Wird Metall als Material des porösen Körpers verwendet, so hat sich in der Praxis folgendes gezeigt:

25 Porös gesinterte Fritten, Ronden oder Rohre mit poröser Wandung aus Refraktär-Metallen vornehmlich aus Legierungen auf Basis von Wolfram, Molybdän, Platin, Iridium und Rhodium können dazu eingesetzt werden, gezielt kleine Blasen in die Glasschmelze zu erzeugen, die den Läuterprozeß der Schmelze unterstützen. Die untersuchten Fritten weisen eine Porösität von 10 % bis 40 % auf und besitzen eine Porengröße von 5 μm bis 30 μm . Das Sintern von Wolfram und Molybdän bei 1900°C bzw. bei 1800°C führt dazu, daß im Einsatz in der Glasschmelze bei Temperaturen unterhalb $\sim 1600^\circ\text{C}$ kein Nachsintern zu erwarten ist. Das Dichtsintern von 30 Platin-Rhodium-Legierungen und Rhodium beim Einsatz in der

Glasschmelze kann ebenfalls verhindert werden, wenn die Fritten in entsprechender Weise bei Temperaturen oberhalb 1600°C gesintert werden. Zusätzlich erweisen sich Platin-Rhodium-Legierungen mit einem hohen Rhodium-Anteil (> 20 Gew.%) in der Anwendung bei Temperaturen um 1500°C stabil gegenüber dem Nachsintern in der Glasschmelze. Die Stabilität gegen Nachsintern der Edelmetallfritten hängt ab von der Ausgangskorngröße des Edelmetallpulvers und der Sintertemperatur. Reine Rhodium Fritten weisen die höchste Stabilität auf.

Blasen können auch mit durchströmten dicht gewebten Netzkörpern aus Platin-Rhodium-Legierungen erzeugt werden. Der Netzkörper ist aus mehreren Netzsichten aufgebaut. Die einzelnen Schichten besitzen unterschiedliche Maschenweiten. Die der Glasschmelze zugewandte Seite weist die geringste Maschenweite auf ($< 1 \mu\text{m}$). Die darunter liegenden Schichten dienen als Trag- und Stützkonstruktion. Ein Dichtsintern kann ebenfalls verhindert werden, wenn zuvor bei hohen Temperaturen gegläut wird und Legierungen mit einem hohen Rhodium-Anteil eingesetzt werden. Ein Vorteil von Fritten oder Netzkörpern aus Platin-Rhodium-Legierungen gegenüber Wolfram und Molybdän stellt die geringe Unempfindlichkeit gegenüber Oxidation durch Sauerstoff dar.

Ein Verschließen der Poren durch Infiltration mit schmelzflüssigem Glas wird nicht beobachtet. Durch direkten Stromfluß (Widerstandsbeheizung) kann die Fritte oder der Netzkörper zusätzlich beheizt werden, so daß die Viskosität des Glases an der Grenzfläche weiter herabgesetzt werden kann und die Bildung von kleineren Blasen bevorzugt ist.

Untersuchungen durchströmter Fritten und Netzkörper wurden in einer Modellflüssigkeit (PEG/Wasser) durchgeführt. Die Viskosität der Modellflüssigkeit wurde über einen weiteren Bereich variiert, und überdeckte den Bereich der Viskosität einer Glasschmelze ($\eta \sim 1 \text{ Pas}$ bis η

~ 10 Pas). Blasen mit einem Durchmesser von ~ 1 mm bis ~ 20 mm werden gebildet, und können durch den Durchfluß bzw. durch den Arbeitsdruck eingestellt werden.

5 Die Vorteile der Anwendung von metallischen Materialien gegenüber keramischen Materialien liegen im folgenden:

- 10 * Verglichen mit porösen keramischen Fritten zeigen Fritten aus Mo, W oder Edelmetallen eine gute Korrosionsbeständigkeit in der Glasschmelze, und können zusätzlich im direkten Stromfluß (Widerstandsbeheizung) beheizt werden.
- * Besonders vorteilhaft sind Edelmetallfritten oder Netzkörper, da sie den Einsatz von Sauerstoff haltigem Spülgas erlauben.

15

Insgesamt gesehen weist die Erfindung die folgenden Vorteile auf:

- * Örtlich gezieltes Einbringen von kleinen Blasen.
- 20 * Schaffung einer großen spezifischen Kontakt- bzw. Austauschfläche zwischen Blase und Schmelze - gute Läuterwirkung.
- * Hinsichtlich der Entwicklung von Unterdruckläuterverfahren hat diese Methode Anwendungspotential. Diese Methode kann genutzt
- 25 werden, um kleine Blasen, die als Keimbildner wirken, vor dem Einlauf der Unterdruckeinheit in die Schmelze einzubringen.
- * Kein Einbringen oder Freisetzen von toxischer oder umweltgefährdeter Stoffe.

30

Die folgende Tabelle gibt praktische Erfahrungen wieder, die mit unterschiedlichen keramischen Materialien gemacht wurden:

5

10

15

Filtertyp	Material	Porengröße [µm]	Blasen-Ø [m]	Beobachtungen
L3-SiC	Silicium-Carbid	1	1	Es bilden sich viele feine Blasen gleichmäßig über der gesamten Filterfläche.
SiC	Silicium-Carbid	100	5 - 10	Die meisten Blasen sammeln sich kurz über dem Filter und steigen als Klumpen oder Riesenblase hoch.
A 253 - Al ₂ O ₃	Aluminium-Oxid	100	10 und >	Murmelgroße Blasen steigen einzeln hoch.
S 910	Silicium-Carbid	100	10 und >	Der Druck ändert sich nicht mit zunehmendem Durchfluß. Sehr große Blasen steigen einzeln oder als Gruppe hoch.
Al 25	Aluminium-Oxid	5 - 20 (20 - 30 %)	2 - 20	Die meisten Blasen vereinen sich kurz über dem Filter und steigen als sehr große Blase hoch.
Quarzal	Silicium-Dioxid	? (9 - 12 %)	1	Die Blasen steigen in erster Linie an der Grenze von Gummidichtung zu Filter auf. Das Gas scheint nicht durch das Quarzal zu gehen.
Alsint-Rohr	Aluminium-Oxid	1,5	1 - 2	Es tritt ein sehr dichter, gleichmäßiger Blasenpelz mit feinen Blasen aus der Rohroberfläche. Sie treten auch noch bei fallendem Druck (nach Ausschalten) gleichmäßig aber langsamer aus.
Al ₂ O ₃ -Rohr	Aluminium-Oxid			Die Blasen treten gleichmäßig und klein (Durchmesser ca. 1 mm) aus der Oberfläche.
Silimantin 60 - Rohr	Aluminium-Silicat	2	1 - 2	Ähnlich wie Alsint-Rohr. Es scheint, wenn einmal Gas durch den Filter strömt, treten die Blasen kontinuierlich aus.

Silimantin 60 NG- Rohr	Aluminium- Silicat	8 - 9	1 - 3	Bei 2 l/min ähnlich wie obengenannt. Bei 4 l/min steigen die Blasen schneller hoch. Wegen der hohen Geschwindigkeit gehen sie zusammen und werden dadurch größer.
SiC-Rohr	Silicium- Carbid	? (ca. 10%)	2 - 4	Feine Blasen treten überall gleichmäßig aus. Bei 6 l/min so schnell, daß sie sich wie obengenannt sammeln.

5

Die Erfindung ist anhand der Zeichnungen erläutert. Darin ist im einzelnen folgendes dargestellt:

Figur 1 zeigt ein Läutergefäß in Gestalt eines Platintiegels mit
scheibenförmigem Porenkörper.

10

Figur 2 zeigt ein Läutergefäß, wiederum in Gestalt eines Platintiegels,
mit einem Porenkörper in Gestalt eines Rohres.

Figur 3 zeigt eine Anlage zum Erschmelzen und Läutern mit einem
porösen Läuterwannenboden.

15

Figur 4 zeigt eine Anlage zum Erschmelzen und Läutern mit porösen
Bubbling-Rohren.

20

Der in Figur 1 gezeigte Tiegel 1 enthält eine Glasschmelze. Er weist einen
Porenkörper 2 auf, der eine plattenförmige Gestalt hat. Der Porenkörper 2
ist als Kreisscheibe ausgebildet und sitzt in einer entsprechenden
Aussparung im Platintiegel 1. Er ist an seinem Umfang durch einen
Feuerfestkleber gegen den Boden des Platintiegels 1 abgedichtet.

25

Der Porenkörper 2 ist an einem hier nicht gezeigten Druckgasbehälter über eine Zuleitung 4 angeschlossen. Der Druckgasbehälter enthält beispielsweise Druckluft oder Sauerstoff.

5 Der in Figur 2 gezeigte Platintiegel 1 ist mit einem Porenkörper versehen, der die Gestalt einer Hülse aufweist. Die Hülse ist an ihrem oberen Ende abgeschlossen, und an ihrem unteren Ende offen, so daß wiederum über eine Zuleitung 4 Gas in das Innere der Hülse 2 eingeführt werden kann. Auch hier ist wiederum ein Feuerfestkleber 3 als Abdichtung vorgesehen.

10

Bei der Ausführungsform gemäß Figur 3 ist einer Läuterwanne 1 eine Einschmelzwanne 5 vorgeschaltet. Die Läuterwanne 1 weist einen porösen Boden 2 auf. Dieser Boden stellt somit den Porenkörper gemäß der Erfindung dar.

15

Bei der Ausführungsform gemäß Figur 4 ist einer Läuterwanne 1 wiederum eine Einschmelzwanne 5 vorgeschaltet. Die Läuterwanne 1 ist mit Trennwänden 1.1, 1.2, 1.3 versehen, die den Innenraum der Läuterwanne 1 in Kammern unterteilen. Am Boden der Kammern liegen Rohre 2 aus porösem Material. Diese dienen als Bubbling-Rohre gemäß der Erfindung. Diese laufen im folgenden Falle horizontal.

20

Es kann auch vorteilhaft sein, bereits in der Einschmelzwanne das Feinbubbling einzusetzen, um direkt beim Einschmelzen Gase hiermit auszutreiben.

25

Ideale Bubbling-Läutergase sind Sauerstoff oder Helium. Sowohl Sauerstoff als auch Helium sind Gase, die von der Schmelze selbst nach der Phase des Bubbling sehr gut resorbiert werden können und damit gute Blasenqualitäten ermöglichen. Insbesondere bei metallischen Fritten kann

30

Helium von Vorteil sein, da es keine oxidierende Wirkung auf das Frittenmaterial hat.

Patentansprüche

1. Vorrichtung zum Läutern einer Glasschmelze;
 - 1.1 mit einem Blasenspender zum Erzeugen von Gasblasen von einer externen Gasquelle sowie zum Einleiten dieser Gasblasen in die Schmelze;
 - 1.2 mit einer dem Blasenspender vorgeschalteten Druckgasquelle;
 - 1.3 der Blasenspender umfaßt einen Porenkörper mit offenen Poren;
 - 1.4 die Poren des Porenkörpers 2 haben einen mittleren Durchmesser von weniger als 0,5 mm.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Poren des Porenkörpers 2 einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 μm haben.
3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Porenkörper 2 scheiben- oder propfenförmig ist.
4. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch die folgenden Merkmale:
 - 4.1 der Porenkörper (2) ist hülsenförmig;
 - 4.2 der Porenkörper (2) ist derart in ein Läutergefäß (1) einbaubar, daß er in die Schmelze hineinragt;
 - 4.3 der Porenkörper (2) ist mit seinem einen Ende an die Druckquelle anschließbar, während sein anderes Ende geschlossen ist.
5. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Porenkörper (2) aus porösem Material besteht.

6. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Porenkörper (2) eine Geflecht-, Gewebe-, Netz- oder Gitterstruktur aufweist.
- 5 7. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Porenkörper (2) aus keramischen Material besteht.
- 10 8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Porenkörper (2) aus einem der folgenden Materialien besteht:
Silicium-Carbid
Aluminium-Oxid
Silicium-Dioxid
Aluminium-Silicat
- 15 9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Porenkörper (2) aus einem Metall besteht.
- 20 10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Porenkörper (2) aus einem der folgenden Metalle besteht:
Wolfram
Molybdän
Platin
Iridium
- 25 oder einer Legierung aus diesen Metallen.
11. Vorrichtung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Porenkörper (2) elektrisch beheizbar ist.
- 30 12. Anlage zum Läutern einer Glasschmelze;
12.1 mit einem Läutergefäß;

12.2 mit einem Blasenspender zum Erzeugen von Gasblasen von einer externen Druckgasquelle sowie zum Einleiten der Gasblasen in die Schmelze;

5 12.3 der Blasenspender umfaßt einen Porenkörper (2) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11.

10 13. Vorrichtung und Verfahren zum Läutern einer Glasschmelze nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Bubblinggas Sauerstoff verwendet wird.

14. Vorrichtung und Verfahren zum Läutern einer Glasschmelze nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Bubblinggas Helium verwendet wird.

15

Vorrichtung zum Läutern einer Glasschmelze

Zusammenfassung

- 5 Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zum Läutern einer Glasschmelze;
- mit einem Blasenspender zum Erzeugen von Gasblasen von einer externen Gasquelle sowie zum Einleiten dieser Gasblasen in die Schmelze;
 - mit einer dem Blasenspender vorgeschalteten Druckgasquelle;
- 10
- der Blasenspender umfaßt einen Porenkörper mit offenen Poren;
 - die Poren des Porenkörpers 2 haben einen mittleren Durchmesser von weniger als 0,5 mm.